(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 635 587 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.09.1998 Patentblatt 1998/39

(51) Int Cl.[6]: **C25B 11/04**, C25B 3/10

(21) Anmeldenummer: **94108425.3**

(22) Anmeldetag: **01.06.1994**

(54) **Elektrode, bestehend aus einem Eisen-haltigen Kern und einem Blei-haltigem Überzug**

Electrode comprising an iron containing substrate and a lead containing coating

Electrode comprenant un noyau contenant du fer et un revêtement contenant du plomb

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **16.06.1993 DE 4319951**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.1995 Patentblatt 1995/04

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
- **Sopher, David, Dr.**
  Stockton-on-Tees, Cleveland TS169 EW (GB)
- **Gieseler, Andreas, Dr.**
  D-67098 Bad Duerkheim (DE)
- **Hibst, Hartmut, Dr.**
  D-69198 Schriesheim (DE)
- **Harth, Klaus, Dr.**
  D-67317 Altleiningen (DE)
- **Jaeger, Peter, Dr.**
  D-67271 Battenberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 090 435 **US-A- 4 306 949**

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 2, 14. Juli 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 14825, ICHIOKA SATOSHI 'Lead-bismuth-silver alloy layers'**

Bemerkungen:
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 635 587 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine verbesserte Elektrode, bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen Überzug aus im wesentlichen Blei.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemaßen Elektrode, deren Verwendung zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern sowie ein verbessertes Verfahren zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern.

Die Verwendung von Bleikathoden in elektrochemischen Prozessen, z.B. bei der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril zu Adipodinitril ("ADN"), ist bekannt. So beschreiben die US-A 3,193,481, US-A 3,193,482 und US-A 3,193,483 die elektrochemische Herstellung von ADN in einer geteilten Zelle, wobei als Kathode reines Blei eingesetzt wird. In Organic Electrochemistry, Edit. Baizer und Lund, Marcel Dekker, New York, 1984, 986, wird zur analogen Herstellung von ADN eine Kathode aus Blei, enthaltend 7 Gew.-% Antimon verwendet.

Die DE-A 2,338,341 beschreibt den Einsatz von reinen Bleikathoden in ungeteilten elektrochemischen Zellen zur Herstellung von ADN.

Der Nachteil der vorstehend genannten Elektroden besteht darin, daß, unabhängig davon, ob die Kathoden aus Blei oder einem anderen Material, beispielsweise Cadmium, aufgebaut sind, die Anoden und Kathoden während der Reaktion korrodieren und dabei störende Abbauprodukte produzieren, die u.a. zu Ablagerungen auf den Elektroden führen können. Insbesondere können diese Ablagerungen bei der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril zu einer Abnahme der Selektivität hinsichtlich Adipodinitril und zu einer vermehrten Wasserstoffbildung führen. Es ist daher wichtig, Ablagerungen, hervorgerufen durch Elektrodenabbau, u.a. auf der Kathodenoberfläche, zu verhindern.

Eine Möglichkeit solche Ablagerungen zu verhindern, beschreibt die US-A 3,898,140, in deren Verfahren Ethylendiamintetraacetat ("EDTA") als Einschlußmittel eingesetzt wird. Die Verwendung von Trialkylolaminen mit dem gleichen Effekt beschreibt die GB-A 1,501,313.

Ein Nachteil solcher Einschlußmittel ist allerdings, daß die Bleikathode zu schnell verbraucht wird (JP-A 84/59888). Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde vorgeschlagen, auf den Einsatz von Einschlußmitteln zu verzichten, indem man statt dessen den Elektrolyten kontinuierlich von Elektrodenabbauprodukten dadurch befreit, daß man ihn über eine Säule, enthaltend ein chelathaltiges Harz, leitet.

Eine Weiterentwicklung bei der Herstellung von ADN in einer ungeteilten elektrochemischen Zelle ist in der EP-A 270 390 beschrieben. In diesem Dokument wird als Kathode eine Bleilegierung beansprucht, enthaltend 1 Gew.-% oder weniger an Kupfer und Tellur. Nachteilig hierbei ist, daß die Elektrohydrodimerisierung in Gegenwart einer bestimmten Menge an Ethyltributylammoniumsalz erfolgen muß. Selbst unter diesen Bedingungen ist die Korrosionsrate noch zu hoch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Elektrode mit einer gegenüber aus Blei oder Bleilegierungen bestehenden Kathode erhöhten Beständigkeit gegen Korrosion zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollte hierdurch die Herstellung von Adipodinitril durch Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril wirtschaftlicher und umweltschonender gemacht werden.

Demgemäß wurde eine Elektrode, bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen, einschichtigen Überzug aus Blei und 0,3 bis 3,5 Gew.-% Kupfer und gegebenenfalls weiteren Elementen, ausgewählt aus der Gruppe Silber, Selen, Tellur, Bismut und Antimon, gefunden.

Ferner wurden Verfahren zur Herstellung dieser Elektrode, die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrode zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern sowie ein verbessertes Verfahren zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern gefunden.

Die erfindungsgemäße Elektrode besteht aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen, einschichtigen Überzug aus Blei und 0,3 bis 3,5 Gew.-% Kupfer und gegebenenfalls weiteren ELementen, ausgewählt aus der Gruppe Silber, Selen, Tellur, Bismut und Antimon.

Die Wahl des verwendeten Eisens ist nach den bisherigen Beobachtungen unkritisch. Für eine Reihe von Prozessen kann es jedoch von Vorteil sein, besonders korrosionsbeständige Eisenstähle einzusetzen.

Die Gestaltung der Elektroden ist ebenfalls unkritisch, so daß der Fachmann aus der Vielzahl der gängigen Elektrodenarten wie planparallele Platten, Rohre, Netze und Scheiben geeignete Elektrodenarten auswählen kann. Bevorzugt wählt man planparallele Platten.

Der elektrisch leitfähige Überzug besteht erfindungsgemäß aus Blei und 0,3 bis 3,5 Gew.-% Kupfer. Neben Blei kann der Überzug noch weitere Elemente wie Silber, Selen, Tellur, Bismut und Antimon in Mengen bis zu 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,8 bis 1,5 Gew.-%, enthalten. Bevorzugt ist nach den bisherigen Beobachtungen ein Überzug mit folgender Zusammensetzung: 96,5 bis 99,5, vorzugsweise 98 bis 99,5 Gew.-% Blei, 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Kupfer, 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% Silber und/oder Bismut und/oder Selen und/oder Tellur und/oder Antimon.

Der elektrisch leitfähige Überzug kann nach den üblichen Verfahren aufgebracht werden. Besonders bevorzugt ist das Aufbringen durch Galvanisieren, d.h. elektrolytisch, und durch physikalische Depositionsverfahren, ausgewählt

aus der Gruppe bestehend aus Aufdampfen, Kathodenzerstäuben ("Sputtern", d.h. Metallbedampfung) oder Lichtbogenbeschichtung.

Der Vorgang des Galvanisierens ist hinreichend bekannt, z.B. aus "Modern Electroplating" (Editor: Lowenheim, J.Wiley, New York, 1974), so daß sich nähere Ausführungen hierzu erübrigen. Des weiteren ist nach den bisherigen Beobachtungen die Art der Galvanisierbäder von untergeordneter Bedeutung.

Bevorzugt verwendet man ein Galvanisierbad mit einem Eisen- oder Stahlblech als Kathode und einem Bleistreifen als Anode, wobei die beiden Elektroden zweckmäßig parallel zueinander angeordnet sind (s. "Modern Electroplating").

Die Elektrolytlösung enthält üblicherweise das abzuscheidende Blei sowie gewünschtenfalls weitere Elemente in Form ihrer wasserlöslichen Salze.

Bevorzugt verwendet man als Elektrolytlösung eine wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure, eine wäßrige Fluoroborat- oder eine C_1-C_4-Alkansulfonsäure-Lösung wie Methan-, Ethan-, Propan- oder Butansulfonsäure-Lösung, bevorzugt Methansulfonsäure-Lösung.

Bei einem Fluoroboratbad besteht im allgemeinen die Elektrolytlösung im wesentlichen aus Bleifluoroborat. Zweckmäßig enthält die Elektrolytlösung noch übliche Hilfsstoffe wie Fluoroborsäure, Borsäure und übliche organische Zusätze wie ein Pepton, Resorcin oder Hydrochinon zur Erzielung feinkörniger glatter Niederschläge.

Die folgenden Konzentrationsangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf 1 l Elektrolytlösung.

Üblicherweise setzt man dabei Bleifluoroborat in Konzentrationen im Bereich von 5 bis 500 g/l, vorzugsweise von 20 bis 400 g/l, und Kupfer in Form seines Fluorborat-Salzes, Oxids, Hydrids oder Carbonats in Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,5 bis 10 g/l, ein. Fluoroborsäure setzt man im allgemeinen im Bereich von 10 bis 150, vorzugsweise von 15 bis 90 g/l ein. Borsäure verwendet man in der Regel im Bereich von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 g/l. Übliche organische Zusätze setzt man im allgemeinen in Mengen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l ein.

Die zusätzlich zum Blei und Kupfer möglichen weiteren Elemente wie Silber, Selen, Tellur, Bismut und/oder Antimon, setzt man zweckmäßig in Form ihrer Fluoroborat-Salze, Oxide, Hydroxide oder Carbonate in Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,5 bis 10 g/l, ein.

Im Falle eines C_1-C_4-Alkansulfonsäurebades, insbesondere eines Methansulfonsäurebades, setzt man Blei üblicherweise in Form seines Salzes der Methansulfonsäure in Mengen im Bereich von 10 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 60 g/l und Kupfer in Form des entsprechenden C_1-C_4-Alkansulfonsäure-Salzes, Oxids, Hydroxids oder Carbonats in Mengen im Bereich von 0,1 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 g/l ein. Analog zum Fluoroboratbad enthält die Elektrolytlösung noch übliche Hilfsstoffe wie die entsprechende C_1-C_4-Alkansulfonsäure, in der Regel Methansulfonsäure, in einer Menge im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 80 g/l, und Tenside, beispielsweise ein solches auf Basis von Alkylphenolethoxylaten wie Lutensol® AP 10 (BASF AG), in Mengen im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 5 bis 15 g/l. Zusätzlich zum Blei und Kupfer kann der Elektrodenüberzug die weiter oben bereits aufgeführten Elemente wie Silber, Selen, Tellur, Bismut und/oder Antimon enthalten, die man zweckmäßig in Form ihrer entsprechenden C_1-C_4-Alkansulfonsäure-Salze, Oxide, Hydroxide oder Carbonate in Mengen im Bereich von 0,1 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 g/l, der Elektrolytlösung zusetzt.

Beim Galvanisieren legt man in der Regel an die Elektroden eine Gleichspannung von 0,5 bis 20, bevorzugt von 1 bis 10 Volt an. Die Stromdichte während des Galvanisierens liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 200, vorzugsweise von 5 bis 40 mA/cm^2.

Die Dauer des Galvanisierens hängt von den gewählten Reaktionsparametern und der gewünschten Schichtdicke des Überzugs ab und liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 10 h. Im allgemeinen wählt man die Schichtdicke im Bereich von 1 bis 500, vorzugsweise von 20 bis 200 µm.

Die Temperatur während des Galvanisierens wählt man vorzugsweise im Bereich von 10 bis 70°C, bevorzugt führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch.

Der gewählte Druckbereich ist im allgemeinen unkritisch, bevorzugt arbeitet man bei Atmosphärendruck.

Der pH-Wert hängt im wesentlichen von den eingesetzten Elektrolyten und Zusätzen ab und liegt in der Regel im Bereich von 0 bis 2.

Anstelle einer Gleichspannung kann man auch Pulsstromtechniken (pulsed current techniques) verwenden (s. J.-C. Puippe, Pulse-Plating, E. Lenze Verlag, Saulgau, 1990).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht in der galvanischen Abscheidung in einer durch eine Ionenaustauschermembran wie Kationen- oder Anionenaustauschermembran, vorzugsweise eine Anionenaustauschermembran, geteilten Zelle. Diese Verfahrensweise hat den Vorteil, daß unerwünschte Abscheidungen weiterer eingesetzter Elemente, insbesondere von Kupfer, auf der Anode unterdrückt werden können.

Als Galvanisierzelle kann man prinzipiell jede hierfür geeignete Form verwenden, insbesondere die weiter oben genannten Galvanisierzellen. Die Verfahrensparameter sind im allgemeinen mit den oben genannten identisch.

Als Anionenaustauschermembran kann man handelsübliche Anionenaustauschermembranen wie Selemion® AMV (Asahi Glass), Neosepta® ACH 45T AM1, -AM2, -AM3 (Tokoyama Soda) oder Aciplex® A 101, -102 (Asahi Chemical) einsetzen.

Als weitere bevorzugte Ausführungsform kann man die Herstellung der erfindungsgemäßen Elektroden auch durch physikalische Depositionsverfahren wie Aufdampfen, Kathodenzerstäuben ("Sputtern") oder Lichtbogenbeschichtung vornehmen.

Die Kathodenzerstäubung erlaubt es, die Schichtdicke des Elektrodenüberzugs im Bereich zwischen 5 Angström und 100 µm einzustellen. Des weiteren gestattet die Kathodenzerstäubung die einfache und reproduzierbare Herstellung einer mehrkomponentigen Schicht, wobei nach der bisherigen Erkenntnis keine Begrenzung hinsichtlich der Anzahl der aufgebrachten Elemente zu beobachten ist.

Ferner kann man mittels Kathodenzerstäubung die Mikrostruktur der Elektrodenbeschichtung durch Variation des Prozeßgasdrucks und/ oder durch Anlegen einer negativen Vorspannung (Bias) beeinflussen. So führt beispielsweise ein Prozeßgasdruck im Bereich von $4*10^{-3}$ bis $8*10^{-3}$ mbar zu einer sehr dichten, feinkristallinen Schicht mit einer hohen Korrosionsstabilität.

Und das Anlegen einer negativen Vorspannung während der Beschichtung bewirkt im allgemeinen einen intensiven Ionenbeschuß des Substrats, was in der Regel zu einer sehr dichten Schicht sowie zu einer innigen Verzahnung der aufgebrachten Schicht mit dem Substrat führt.

Bei der Kathodenzerstäubung wird im allgemeinen das Beschichtungsmaterial in fester Form als sogenanntes Target auf die Kathode eines Plasmasystems aufgebracht, dann unter vermindertem Druck, beispielsweise von $1*10^{-4}$ bis 1 mbar, vorzugsweise $5*10^{-4}$ bis $5*10^{-2}$ mbar, in einer Prozeßgasatmosphäre durch Anlegen eines Plasmas zerstäubt und auf dem zu beschichtenden Substrat (Anode) abgeschieden (s. R.F.Bhunshah et al., "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Publications, 1982). Als Prozeßgas wählt man im allgemeinen mindestens ein Edelgas wie Helium, Neon oder Argon, bevorzugt Argon.

Das Plasma besteht in der Regel aus geladenen (Ionen und Elektronen) und neutralen (zum Teil radikalen) Bestandteilen des Prozeßgases, die über Stoß- und Strahlungsprozesse miteinander in Wechselwirkung stehen.

Zur Herstellung des Elektrodenüberzugs können verschiedene methodische Varianten der Kathodenzerstäubung wie Magnetron-Sputtern, DC- und RF- Sputtern oder Bias-Sputtern sowie deren Kombinationen angewendet werden. Beim Magnetron-Sputtern befindet sich in der Regel das zu zerstäubende Target in einem äußeren Magnetfeld, welches das Plasma in den Bereich des Targets konzentriert und damit eine Erhöhung der Zerstäubungsrate bewirkt. Beim DC- bzw. RF-Sputtern erfolgt im allgemeinen die Anregung des Zerstäubungsplasmas durch eine Gleichspannung (DC) oder durch eine Wechselspannung (RF), beispielsweise mit einer Frequenz im Bereich von 10 kHz bis 100 MHz, vorzugsweise 13,6 MHz. Beim Bias-Sputtern wird üblicherweise das zu beschichtende Substrat mit einer in der Regel negativen Vorspannung (Bias) belegt, welche im allgemeinen während der Beschichtung zu einem intensiven Beschuß des Substrats mit Ionen führt.

Zur Herstellung der Elektrodenüberzüge zerstäubt man im allgemeinen ein mehrkomponentiges Target, enthaltend Blei, Kupfer und gegebenenfalls weitere Elemente. Geeignete Targets sind beispielsweise homogene Legierungstargets, die in bekannter Weise durch Schmelz- bzw. pulvermetallurgische Verfahren herstellbar sind, und inhomogene Mosaiktargets, die in der Regel durch Zusammenfügen kleinerer Teilstücke unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung oder durch Auflegen bzw. Aufkleben von kleinen scheibenförmigen Materialstücken auf homogene Targets herstellbar sind. Alternativ zu diesen Methoden kann man auch zwei oder mehr Targets unterschiedlicher Zusammensetzung gleichzeitig zerstäuben (simultanes Zerstäuben).

Die gewünschte Schichtdicke sowie die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur des Elektrodenüberzugs sind im wesentlichen durch den Prozeßgasdruck, die Zerstäubungsleistung, den Sputtermodus, die Substrattemperatur und die Beschichtungszeit zu beeinflussen.

Die Zerstäubungsleistung ist hierbei die Leistung, die zur Anregung des Plasmas aufgewendet wird, und liegt in der Regel im Bereich von 50 W bis 10 kW.

Die Substrattemperatur wählt man im allgemeinen im Bereich von Raumtemperatur bis 350, vorzugsweise von 150 bis 250°C.

Die Beschichtungszeit hängt im wesentlichen von der angestrebten Schichtdicke ab. Typische Beschichtungsraten beim Sputtern liegen üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 100 nm/s.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Herstellung des Elektrodenüberzugs durch Aufdampfen (s. L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman and Hay Ltd., 1970). Das Beschichtungsmaterial wird dabei zweckmäßig in an sich bekannter Weise in eine geeignete Aufdampfquelle wie elektrisch geheizte Verdampferschiffchen oder Elektronenstrahlverdampfer eingefüllt. Das Beschichtungsmaterial wird danach unter vermindertem Druck, üblicherweise im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-3} mbar, verdampft, wobei sich auf der in der Vakuumanlage eingebrachten Elektrode der gewünschte Überzug bildet.

Bei der Herstellung mehrkomponentiger Schichten kann das Verdampfungsmaterial entweder in der geeigneten Zusammensetzung aus einer gemeinsamen Quelle oder simultan aus verschiedenen Quellen verdampft werden.

Typische Beschichtungsraten beim Aufdampfen liegen im allgemeinen im Bereich von 10 nm/s bis 10 µm/s.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann das zu beschichtende Substrat vor oder während des Aufdampfprozesses mittels eines RF-Plasmas oder mittels einer üblichen Ionenkanone mit Ionen beschossen werden,

um die Mikrostruktur und die Haftung der Schichten zu verbessern. Des weiteren kann man die Mikrostruktur und die Haftung der Schichten auch durch Heizen des Substrats beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Elektroden kann man zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern einsetzen. Hierbei werden üblicherweise die olefinischen Reaktionspartner durch Elektrohydrodimerisierung nach an sich üblichen Methoden zur Reaktion gebracht, indem sie in einer Elektrolysezelle mit einer Anode und einer erfindungsgemäßen Elektrode als Katode der Elektrolyse ausgesetzt werden.

Als olefinische Reaktionspartner setzt man bevorzugt Verbindungen der Formel $R^1R^2C{=}CR^3X$ ein, in der R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, und X -CN, $-CONR^1R^2$ oder $-COOR^1$ bedeuten. Beispielhaft seien genannt olefinische Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Crotonsäurenitril, 2-Methylenbutyronitril, 2-Pentennitril, 2-Methylenvaleriansäurenitril oder 2-Methylenhexansäurenitril, olefinische Carboxylate wie Acrylsäureester, Methyl- oder Ethylacrylsäureester, olefinische Carboxamide wie Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylacrylamid, besonders bevorzugt Acrylnitril.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt man mit Hilfe der erfindungsgemäßen Elektroden Adipodinitril durch Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril her. Die folgenden Angaben beziehen sich daher auf dieses Verfahren.

Die Art der Elektrolysezelle ist nach bisherigen Beobachtungen unkritisch, so daß der Fachmann aus dem Spektrum der handelsüblichen Elektrolysezellen auswählen kann. Eine bevorzugte Ausführungsform der Elektrolysezelle stellt die ungeteilte Zelle dar, wobei Plattenstapelzellen oder Kapillarspaltzellen besonders bevorzugt werden. Solche Zellen sind beispielsweise in J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 435c und J. Appl. Electrochem. 2 (1972) 59 ausführlich beschrieben.

Als Anode kann man bekannte Anoden verwenden, bevorzugt bei ungeteilten Zellen setzt man üblicherweise Materialien mit geringer Sauerstoffüberspannung, beispielsweise Kohlenstoffstahl, Stahl, Platin, Nickel, Magnetit, Blei, Bleilegierungen oder Bleidioxid, ein (s. Hydrocarbon Processing (1981) 161).

Die erfindungsgemäßen Elektroden werden als Kathoden eingesetzt, wobei man eine Zusammensetzung der folgenden Art nach den bisherigen Beobachtungen bevorzugt verwenden kann: 96,5 bis 100, vorzugsweise 98 bis 99,5 Gew.-% Blei, 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Kupfer, 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% Silber und/oder Bismut und/oder Selen und/oder Tellur und/oder Antimon.

Üblicherweise enthält die Elektrolytlösung ein Leitsalz, insbesondere bei der Herstellung von Adipodinitril, da ansonsten in der Regel Propionitril zum Hauptprodukt wird und mit einer vermehrten Wasserstoffbildung zu rechnen ist. Im allgemeinen setzt man das Leitsalz in einer Menge im Bereich von 1 bis 100 mmol/kg wäßrige Elektrolytlösung, bevorzugt von 5 bis 50 mmol/kg, ein.

Als geeignete Leitsalze seien beispielhaft genannt: quartäre Ammoniumverbindungen wie Tetrabutylammoniumsalze, Ethyltributylammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, sowie Bisquartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze wie Hexamethylenbis(dibutylethylammoniumhydroxid) (s. Hydrocarbon Processing 161 (1981); J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 435c).

Des weiteren enthält die Elektrolytlösung üblicherweise einen Puffer wie Hydrogenphosphat, Hydrogencarbonat, bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze, besonders bevorzugt Dinatriumhydrogenphosphat, in einer Menge im Bereich von 10 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 100 g/kg wäßrige Elektrolytlösung.

Ferner enthält die Elektrolytlösung vorzugsweise einen Anodenkorrosionsinhibitor wie die für diese Zwecke bekannten Borate (s. Hydrocarbon Processing (1981) 161), bevorzugt Dinatriumdiborat und Orthoborsäure, in einer Menge im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt von 10 bis 30 g/kg wäßriger Elektrolytlösung.

Ferner enthält die Elektrolytlösung vorzugsweise einen Komplexbildner, um die Ausfällung von Eisen- und Bleiionen zu verhindern. Beispielhaft seien genannt Ethylendiamintetraacetat ("EDTA"), Triethanolamin ("TEOA"), Nitrilotriacetat, bevorzugt EDTA in einer Menge im Bereich von 0 bis 50, vorzugsweise 2 bis 10 g/kg wäßriger Elektrolytlösung, und/oder TEOA in einer Menge im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 3 g/kg wäßriger Elektrolytlösung.

Acrylnitril setzt man im allgemeinen in einer Menge im Bereich von 10 bis 50, vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die organische Phase, ein.

Die Reaktionstemperatur wählt man in der Regel im Bereich von 30 bis 80, vorzugsweise von 50 bis 60°C.

Der pH-Wert hängt im wesentlichen von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung ab und liegt im allgemeinen im Bereich von 6 bis 10, vorzugsweise 7,5 bis 9.

Der Reaktionsdruck ist nach bisherigen Beobachtungen unkritisch. Man wählt ihn üblicherweise im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Die Stromdichte wählt man im allgemeinen im Bereich von 1 bis 40, bevorzugt von 5 bis 30 A/dm^2.

Die Strömungsgeschwindigkeit bei kontinuierlicher Arbeitsweise liegt in der Regel im Bereich von 0,5 bis 2 m/sec, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 m/sec.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Elektrode liegt darin, daß beim Einsatz als Kathode bei der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril zu Adipodinitril die Korrosion der Kathoden deutlich geringer ist als beim Einsatz massiver

Blei- oder Bleilegierungselektroden, was zu längeren Standzeiten und einer geringeren Menge an Schwermetallen führt.

Beispiele

Die angegebenen Korrosionsgeschwindigkeiten der Elektroden wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Ermittlung der Konzentration an durch Korrosion freigesetzten Bleiionen (Kathode) und Eisenionen (Anode)) und durch Ermittlung des Gewichtsverlustes der Elektroden nach Beendigung der Reaktions bestimmt.

Die angegebenen Selektivitäten wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen ermittelt.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung einer bleibeschichteten Elektrode durch galvanische Abscheidung aus einem Fluoroboratbad

Als Kathode wurde eine runde Stahlscheibe (Durchmesser 20 mm) verwendet, die vor der galvanischen Beschichtung wie üblich entfettet und gebeizt wurde. Als Anode diente ein Bleistreifen mit den gleichen Abmessungen wie die Kathode. Die Elektroden wurden in einem Tank parallel zueinander montiert. Die Reaktionsmischung im Bad wurde durch eine mechanische Rührung bewegt, die Badtemperatur betrug 25°C.

Das Beschichtungs-Bad (1 l) besaß folgende Zusammensetzung:

freie Fluoroborsäure	20 g/l
Borsäure	30 g/l
Bleifluoroborat	90 g/l
Pepton	0,5 g/l
Wasser	zu 1 l

Es wurde mit einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 2,5 h galvanisiert. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 2

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,8 Gew.-% Kupfer

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 2,6 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 3

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 0,8 Gew.-% Kupfer

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 0,7 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 4

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,3 Gew.-% Kupfer

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 1,6 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 5

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 3,7 Gew.-% Kupfer

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 5,6 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 6

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 2,2 Gew.-% Kupfer und 1,3 Gew.-% Bismut

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 1,25 g/l Kupferfluoroborat und 0,5 g/l Bismutnitrat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 7

Herstellung einer erfindungsgemaßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,5 Gew.-% Tellur

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 1,5 g/l Kupferfluoroborat und 0,65 g/l Tellurdioxid enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 8

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,1 Gew.-% Selen

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 2,7 g/l Kupferfluoroborat und 0,15 g/l Selendioxid enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 9

Herstellung einer erfindungsgemäßen Elektrode durch galvanische Abscheidung analog Beispiel 1

Als Kathode wurden Stahlbleche (3 cm x 80 cm) verwendet. Die Anode bestand aus einem Bleistreifen mit den gleichen Maßen.

Das Beschichtungsbad (10 1) wies folgende Zusammensetzung auf:

freie Methansulfonsäure	32 g/l
Bleimethansulfonat	70 g/l
Kupfermethansulfonat	5,2 g/l
Lutensol® AP 10	10 g/l

Es wurde mit einer Stromdichte von 12,5 mA/cm^2 2 h galvanisiert. Die Schichtdicke betrug 60 µm. Der Überzug enthielt 1 Gew.-% Kupfer.

Beispiel 10

Eine runde Stahlelektrode mit einem Durchmesser von 20 mm wurde in eine Kathodenzerstäubungsanlage eingebracht. Parallel zu dem Stahlsubstrat wurde in einem Abstand von 60 mm ein rundes Mosaik-Target (Durchmesser 150 mm), bestehend aus Blei mit aufgelegten Kupfer-Scheiben (Durchmesser 2 mm), eingesetzt. Der Flächenbelegungsgrad ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Anlage wurde mit einem zweistufigen Pumpsystem auf einen Druck von 10^{-6} mbar evakuiert.

Das Substrat wurde auf eine Temperatur von 200°C erwärmt. Danach wurde Argon bis zu einem Druck von 9 x 10^{-3} mbar eingelassen. Durch Anlegen einer RF-Spannung mit einer Leistung von 500 W an den Substrathalter wurde das Substrat für die Dauer von 1 min einer Sputterätzbehandlung unterzogen. Nach Abschluß der Sputterätzbehandlung wurde der Ar-Druck auf 5 x 10^{-3} mbar eingestellt. Durch Anlegen einer DC-Spannung an das Target (Leistung 1000 W) und einer RF-Spannung an den Substrathalter (Leistung 200 W) wurde ein Zerstäubungsplasma gezündet und auf dem Edelstahlsubstrat eine (Pb-Cu)-Schicht mit einer Dicke von 10 µm abgeschieden. Der Cu-Gehalt der so hergestellten Elektroden ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	Flächenbelegung der Cu-Chips [%]	Cu-Gehalt des Elektrodenüberzugs [Gew.-%]
a	0	0
b	0,43	0,3
c	0,86	0,8
d	1,7	1,2
e	3,4	2,4
f	4,2	3,0
g	18	13,0

Beispiel 11

Herstellung von Adipodinitril mit einer Kathode aus massivem Blei (Vergleich)

Apparatur	Ungeteilte Elektrolysezelle
Anode	Stahl
Kathode	massives Blei
Elektrodenfläche	jeweils 3,14 cm^2
Elektrodenabstand	2 mm
Durchflußgeschwindigkeit	1,1 m/sec
Stromdichte	20 A/dm^2
Temperatur	55°C

Durch die Elektrolysezelle wurde die Elektrolytlösung gepumpt. Von dort gelangte sie in ein Trenngefäß, wo sich das gebildete Adipodinitril als organische Phase abschied. Anschließend wurde der wäßrige Elektrolyt zurück in die Elektrolysezelle gepumpt.

Die wäßrige Phase bestand aus:

7 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat,
2 Gew.-% Natriumdiborat,
2 Gew.-% Acrylnitril,
0,4 Gew.-% Ethylendiamintetraessigsäure,
0,1 Gew.-% Triethanolamin,
10,5 mmol/kg Hexamethylenbis(dibutylethylammonium)phosphat (Leitsalz).
Der pH-Wert wurde mit Phosphorsäure auf 8,5 eingestellt.

Die organische Phase bestand aus:
30 Vol-% Acrylnitril und 70 Vol-% Korksäuredinitril. Das Korksäuredinitril ermöglichte eine genaue Bestimmung des gebildeten Adipodinitrils.

Vor Beginn der Reaktion wurden die beiden Phasen durch Umpumpen äquilibriert, so daß Acrylnitril in der waßrigen Phase gelöst wurde (ca. 2 Gew.-%). Die restlichen Komponenten verteilten sich entsprechend ihrer Verteilungsgleichgewichte zwischen den beiden Phasen. Insbesondere lösten sich teilweise das Leitsalz sowie ca. 4 Gew.-% Wasser in der organischen Phase, so daß die Acrylnitrilkonzentration in der organischen Phase ca. 26 Vol-% betrug.

Während der Elektrolyse wurde Acrylnitril so zudosiert, daß dessen Konzentration in der organischen Phase zwischen 23 und 26 Vol-% betrug. In der wäßrigen Phase wurden EDTA, TEOA und Leitsalz nachdosiert.

Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der massiven Bleikathode von 0,35 mm/Jahr (0,2 mg/Ah). Die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,3 %.

Beispiel 12 (Vergleichsversuch zu Beispielen 13 - 19)

Durchführung analog zu Beispiel 11, jedoch Verwendung einer galvanisch abgeschiedenen Bleischicht (0,05 mm) auf Stahl (Herstellung gemäß Beispiel 1)

Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Bleibeschichtung von 0,25 mm/Jahr (0,14 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,4 %.

Beispiel 13

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 1,8 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 2)

Die Elektrolyse wurde 200 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 200 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,9 %.

Beispiel 14

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 0,8 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 3)

Die Elektrolyse wurde 209 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 209 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/KupferKathode von 0,16 mm/Jahr (0,09 mg/Ah), die Selektivität betrug 91,4 %.

Beispiel 15

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 1,3 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 4)

Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,07 mm/Jahr (0,04 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,4 %.

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel)

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 3,7 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 5)

Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität betrug 88,8 %.

Beispiel 17

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer ternären Legierungs-Kathode mit 2,2 Gew.-% Kupfer und 1,3 Gew.-% Bi (Herstellung gemäß Beispiel 6)

Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,08 mm/Jahr (0,045 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,0 %.

Beispiel 18

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer ternären Legierungs-Kathode mit 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,5 Gew.-% Te (Herstellung gemäß Beispiel 7)

Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,09 mm/Jahr (0,05 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,9 %.

Beispiel 19

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer ternären Legierungs-Kathode mit 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,1 Gew.-% Se (Herstellung gemäß Beispiel 8)

Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit

der Blei/Kupfer-Kathode von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,9 %.

Beispiel 20

Apparatur	Ungeteilte Elektrolysezelle
Anode	Stahl
Kathode	galvanisch abgeschiedene Blei-Kupfer-Legierungsschicht auf Stahl mit 0,8 Gew.-% Kupfer (0,05 mm) (Herstellung gemäß Beispiel 28)
Elektrodenfläche	jeweils 80 cm · 2 cm
Elektrodenabstand	1,3 mm
Durchflußgeschwindigkeit	1,1 m/sec
Stromdichte	21,8 A/dm^2
Temperatur	55°C

Durch die Elektrolysezelle wurde die wäßrige Phase gepumpt. Das gebildete Adipodinitril schied sich in einem Trenngefäß als organische Phase ab. Anschließend wurde der wäßrige Elektrolyt wieder in die Elektrolysezelle zurückgeführt.

Die wäßrige Phase bestand aus:

88,5 Gew.-% Wasser,
7 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat,
2 Gew.-% Natriumdiborat,
2 Gew.-% Acrylnitril,
0,4 Gew.-% Ethylendiamintetraessigsäure,
0,1 Gew.-% Triethanolamin, sowie
10,5 mmol/kg Hexamethylenbis(dibutylethylammonium)phosphat und hatte einen pH-Wert von 8,5.

Die organische Phase bestand aus:
30 Vol-% Acrylnitril und 70 Vol-% Adipodinitril.

Vor Beginn der Reaktion wurden die beiden Phasen durch Umpumpen äquilibriert, so daß Acrylnitril in der wäßrigen Phase gelöst wurde (ca. 2 Gew.-%). Die restlichen Komponenten verteilten sich entsprechend ihrer Verteilungsgleichgewichte zwischen den beiden Phasen. Insbesondere lösten sich teilweise das Leitsalz sowie ca. 4 Gew.-% Wasser in der organischen Phase, so daß die Acrylnitrilkonzentration in der organischen Phase ca. 24 Vol-% betrug.

Während der Elektrolyse wurde kontinuierlich Acrylnitril so zudosiert, daß dessen Konzentration in der organischen Phase konstant blieb. Ebenso wurde kontinuierlich wäßrige Phase ersetzt. Gleichzeitig wurden aus beiden Phasen Teilströme entnommen.

Nach 650 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Legierungselektrode von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 91,4 %.

Beispiel 21

Herstellung einer Legierungskathode durch galvanische Abscheidung in einer durch eine Anionenaustauschermembran geteilten Beschichtungszelle

Es wurde verfahren wie in Beispiel 9, jedoch wurde der Katholyt und der Anolyt durch eine Anionenaustauschermembran (Aciplex® ACH-45T) getrennt. Dadurch konnte während der Beschichtung eine Abscheidung von Kupfer auf der Anode unterdrückt werden.

Das Bad besaß folgende Zusammensetzung:

Katholyt	
freie Methansulfonsäure	48 g/l
Bleimethansulfonat	64 g/l
Kupfermethansulfonat	5 g/l
Lutensol® AP 10	10 g/l

Anolyt	
freie Methansulfonsäure	42 g/l
Bleimethansulfonat	95 g/l

Es wurde 2 h mit einer Stromdichte von 12,5 mA/cm^2 galvanisiert. Die Schichtdicke betrug 60 µm. Die Legierung enthielt 0,8 Gew.-% Kupfer.

Beispiel 22 (Vergleichsversuch zu Beispiel 23)

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer durch Sputtern aufgebrachten Bleischicht-Kathode (Herstellung gemäß Beispiel 10a)

Die Elektrolyse wurde 132 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 132 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Bleibeschichtung von 0,14 mm/Jahr (0,08 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,6 %.

Beispiel 23

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer gesputterten Blei-Kupfer-Kathode mit 2,4 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 10e)

Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,08 mm/Jahr (0,045 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,3 %.

Patentansprüche

1. Elektrode, bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen, einschichtigen Überzug aus Blei und 0,3 bis 3,5 Gew.-% Kupfer und gegebenenfalls weiteren Elementen, ausgewählt aus der Gruppe Silber, Selen, Tellur, Bismut und Antimon.

2. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den elektrisch leitfähigen Überzug durch Galvanisieren oder physikalische Depositionsverfahren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aufdampfen, Kathodenzerstäuben ("Sputtern") oder Lichtbogenbeschichtung, auf den elektrisch leitfähigen Kern aufbringt

3. Elektrochemische Zelle mit mindestens einer als Kathode geschalteten Elektrode gemäß den Ansprüchen 1 bis 2.

4. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den elektrisch leitfähigen Überzug durch Galvanisieren oder physikalische Depositionsverfahren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aufdampfen, Kathodenzerstäuben ("Sputtern") oder Lichtbogenbeschichtung, auf den elektrisch leitfähigen Kern aufbringt.

5. Verfahren zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern durch Elektrohydrodimerisierung in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionspartner in einer elektrochemischen Zelle gemäß Anspruch 3 der Elektrolyse ausgesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinische Reaktionspartner Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1R^2C{=}CR^3X$, in der R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, und X CN, $CONR^1R^2$ oder $COOR^1$ bedeuten, einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinischen Reaktionspartner Acrylnitril einsetzt.

Claims

1. An electrode consisting of an electrically conductive core essentially comprising iron and an electrically conductive

single-layer coating comprising lead and from 0.3 to 3.5% by weight of copper and, if required, further elements selected from the group consisting of silver, selenium, tellurium, bismuth and antimony.

2. An electrode as claimed in claim 1, wherein the electrically conductive coating is applied to the electrically conductive core by electroplating or a physical deposition method selected from the group consisting of vapor deposition, sputtering and arc coating.

3. An electrochemical cell having at least one electrode as claimed in claim 1 or 2 which is connected as the cathode.

4. A process for the production of an electrode as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the electrically conductive coating is applied to the electrically conductive core by electroplating or by a physical deposition method selected from the group consisting of vapor deposition, sputtering and arc coating.

5. A process for the reductive coupling of olefinic reactants by electrohydrodimerization in a conventional manner, wherein the reactants are exposed to electrolysis in an electrochemical cell as claimed in claim 3.

6. A process as claimed in claim 5, wherein the olefinic reactants used are compounds of the general formula $R^1R^2C{=}CR^3X$, where R^1, R^2 and R^3 are identical or different and are each hydrogen or C_1-C_4-alkyl and X is CN, $CONR^1R^2$ or $COOR^1$.

7. A process as claimed in claim 6, wherein the olefinic reactant used is acrylonitrile.

Revendications

1. Electrode constituée par un noyau électroconducteur constitué essentiellement de fer et par un revêtement monocouche électroconducteur constitué par du plomb et par du cuivre à concurrence de 0,3 à 3,5% en poids et éventuellement par d'autres éléments choisis parmi le groupe comprenant l'argent, le sélénium, le tellure, le bismuth et l'antimoine.

2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on applique le revêtement électroconducteur par galvanisation ou par des procédés de déposition physique choisis parmi le groupe constitué par la métallisation au vide, la pulvérisation cathodique ("sputter") ou via une enduction par l'arc électrique, sur le noyau électroconducteur.

3. Cellule électrochimique comprenant au moins une électrode selon les revendications 1 à 2, montée pour faire office de cathode.

4. Procédé pour la fabrication d'une électrode selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on applique le revêtement électroconducteur par galvanisation ou par des procédés de déposition physique choisis parmi le groupe constitué par la métallisation au vide, la pulvérisation cathodique ("sputter") ou via une enduction par l'arc électrique, sur le noyau électroconducteur.

5. Procédé pour le couplage par réduction de partenaires réactionnels oléfiniques par électrohydrodimérisation d'une manière connue en soi, caractérisé en ce qu'on expose les partenaires réactionnels à une électrolyse dans une cellule électrochimique selon la revendication 3.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre, à titre de partenaires réactionnels oléfiniques, des composés répondant à la formule générale $R^1R^2C{=}CR^3X$ dans laquelle R^1, R^2 et R^3 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 et X représente CN, $CONR^1R^2$ ou $COOR^1$.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre, à titre de partenaire réactionnel oléfinique, de l'acrylonitrile.